

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-185184

(43)Date of publication of application : 06.07.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/04
H01M 4/86

(21)Application number : 11-374998

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.12.1999

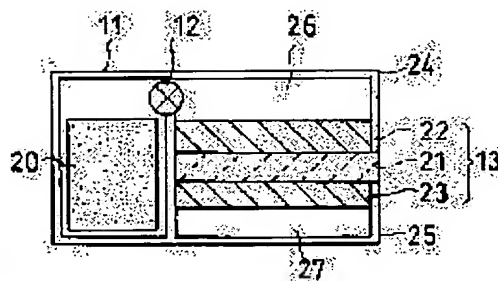
(72)Inventor : KONO RYUKO
SUENAGA SEIICHI
ITSUDO YASUHIRO

(54) FUEL CELL AND ITS FUEL TANK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To downsize a fuel tank for fuel cell and increase its capacity.

SOLUTION: The fuel cell is composed of: a lower generating part 13, in which an electrolytic membrane 21 is held between a pair of electrodes composed of a fuel pole 22 and a oxidizer pole 23; and a fuel tank 11, in which a low-grade hydrocarbon fuel is stored as a fuel source supplied to the fuel pole 22. In the fuel tank 11, a porous body 22 containing a catalyst is housed, and in this porous body, a lower hydrocarbon hydrate is housed. The lower hydrocarbon hydrate, being the sources of the lower hydrocarbon and the water vapor, and being capable of letting them react with the catalyst and supplying hydrogen, it is possible to supply hydrogen fuel to the fuel cell with only one fuel tank without necessity for a reformer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-185184
(P2001-185184A)

(43) 公開日 平成13年7月6日 (2001.7.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 8/04		H 0 1 M 8/04	J 5 H 0 1 8
4/86		4/86	T 5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-374998

(22) 出願日 平成11年12月28日 (1999. 12. 28)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 河野 龍興

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 末永 誠一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外1名)

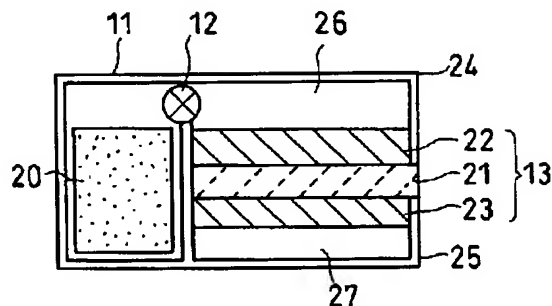
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池および燃料電池用燃料タンク

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池用燃料タンクの構造を小さくし、かつ高容量化することを目的とする。

【解決手段】 燃料極22及び酸化剤極23とからなる一対の電極間に電解質膜21を挟持した起電部13と、前記燃料極22に供給される燃料源として低級炭化水素燃料を収納する燃料タンク11とを具備する燃料電池において、前記燃料タンク11は触媒を担持する多孔質体22を収納し、この多孔質体中に低級炭化水素ハイドレートを収納している。低級炭化水素ハイドレートは、低級炭化水素源、および水蒸気源であり、さらに、触媒によってこれらを反応させ、水素を供給できるため、1つの燃料容器で、改質器を必要とせずに燃料電池に水素燃料を供給することが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】燃料極及び酸化剤極とからなる一対の電極間に電解質膜を挟持した起電部と、前記燃料極に供給される燃料源として低級炭化水素を収納する燃料タンクとを具備する燃料電池において、前記燃料タンクは、燃料としての低級炭化水素ハイドレートを収納することを特徴とする燃料電池。

【請求項2】前記燃料タンクは、前記低級炭化水素および前記水を導入する導入口を有する容器内に微細孔を有する多孔質体を搭載し、前記導入口から導入された前記低級炭化水素および前記水を前記微細孔中で接触させることで得られた前記低級炭化水素ハイドレートとを収納することを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項3】前記水の量は、前記低級炭化水素を分解するのに最低限必要な比率よりも多いことを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項4】前記多孔質体に前記低級炭化水素と前記水との反応を活性化させる触媒を担持させたことを特徴とする請求項2記載の燃料電池。

【請求項5】炭化水素燃料および水を燃料とする燃料電池用燃料タンクであって、低級炭化水素および水を導入する導入口を有する容器内に微細孔を有する多孔質体を搭載し、前記導入口から導入された前記低級炭化水素および前記水を前記微細孔中で接触させることで得られた低級炭化水素ハイドレートを収納することを特徴とする燃料電池用燃料タンク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池および燃料電池用燃料タンクに係り、特に燃料タンクの小型化を可能にする燃料電池および燃料電池用燃料タンクに関する。

【0002】

【従来の技術】低級炭化水素を燃料として用いる燃料電池において、低級炭化水素は気体の状態のままでは非常に大きい体積を有し且つ比重が小さいため、その貯蔵効率を上げるためにガスの体積を小さくし密度を上げる手法が要求されている。これらの手法としては(1)高压ガスボンベ等気体の状態で高压にて圧縮する、(2)液化天然ガスなどのようにガスを冷却液化する、(3)シリカゲル、活性炭等の固体吸着剤の表面に吸着させる(特開昭49-104213号公報など)が挙げられる。

【0003】しかし、これら諸方法のうち、(1)の方法では、貯蔵容器に大きな耐圧強度が求められ、容器の重量やサイズが貯蔵するガスの重量と比較して非常に大きくなる欠点を有しており、特にガス圧が 10 kg/cm^2 を超える場合には、高压ガス取締法にて規定された仕様を満たす設備などが要求され、そのためさらにその重量やサイズの大規模化を招く。(2)による液化法にお

いては、ガスを圧縮、冷却して液化する必要があるため、コストが非常に大きいだけでなく、液化ガスを保冷するために別に特殊な設備が必要とされるため、大型化を避けることができない。しかもこの方法では、上記(1)の場合と同じく法的規制の対象となっている。そのため、この液化法を適用して経済的に成り立つとすれば、ヘリウムなど価値の高いガスやスケールの大きい液化天然ガスなどの場合に限定される。(3)の場合は、ガスの物理吸着による固体表面への吸蔵であるが、この方法では圧力との平衡現象を利用するものであるために吸着速度が非常に遅く、しかも大きな吸蔵量を得るには相当の加圧が必要となる。この方法では前述高压ボンベによる方法と比較して低压でガス貯蔵が可能であるが、それでも 10 kg/cm^2 以上の圧力が求められる。

【0004】このように、従来の炭化水素タンクは大型化してしまい、そのためにこの炭化水素タンクを搭載した燃料電池においても大型化を招くという問題があった。

【0005】一方、炭化水素を用いる燃料電池においては、例えば燃料極における電池反応は、例えば $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$ で示され、燃料として炭化水素と水とを必要とし、従来それぞれの供給手段を必要としており、上述した大型のタンクを2機搭載する必要があった。

【0006】さらに、水素を燃料として用いる燃料電池においては、燃料極に送られる燃料ガスで $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ で示される反応を経て、水素を燃料極に燃料を提供しなければならず、この反応をさせるための改質器などを必要としていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来大容量の炭化水素のタンクはサイズが大きく、さらに水の供給手段も必要とするために、燃料電池の大型化を招いていた。

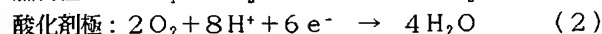
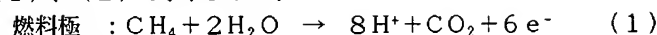
【0008】本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであり、一体で燃料電池を起動できる燃料電池用燃料タンクの提供、あるいはこの燃料タンクを搭載した小型化の燃料電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の燃料電池は、燃料極及び酸化剤極とからなる一対の電極間に電解質膜を挟持した起電部と、前記燃料極に供給される燃料源として低級炭化水素を収納する燃料タンクとを具備する燃料電池において、前記燃料タンクは、燃料としての低級炭化水素ハイドレートを収納することを特徴とする。

【0010】低級炭化水素ハイドレートは、低級炭化水素成分を水成分で包んだ包接化合物であり、この包接化合物とすることで低級炭化水素を高密度で貯蔵することが可能な材料である。さらに、燃料電池における電池反

応は、例えば下記式(1)、(2)で示すように、



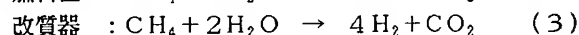
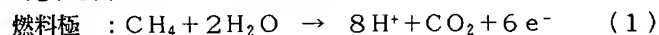
なる反応が生じて電力を発生するため、燃料極として炭化水素及び水を必要とするが、低級炭化水素ハイドレートは、低級炭化水素と水とが共存しているため、低級炭化水素用タンクと水用のタンクとを別途設ける必要がなくなる。

【0011】前記燃料タンクは、前記燃料タンクは、前記低級炭化水素および前記水を導入する導入口を有する容器内に微細孔を有する多孔質体を搭載し、前記導入口から導入された前記低級炭化水素および前記水を前記微細孔中で接触させることで得られた前記低級炭化水素ハイドレートとを収納することが望ましい。

【0012】すなわち、低級炭化水素ハイドレートは、微細孔中で水と低級炭化水素を接触させることで生成され、このようにすることで燃料タンクの容器に耐圧機能を持たせる必要がなくなり、その結果タンクの小型化が可能になる。

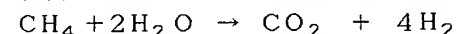
【0013】前記水の量は、前記低級炭化水素を分解するのに最低限必要な比率よりも多いことが好ましい。

【0014】例えば、燃料極において、前記式(1)で示される反応が生じる燃料電池においては、低級炭化水素ハイドレートを構成するメタン成分1モルに対して、多孔質体に保持される水の量を2モル以上、好ましくは2.5モル以上、さらには5モル以上とすることが望ましい。このように、水の比率を高めることで、燃料極で



本発明における燃料電池に搭載される燃料タンクにおいては低級炭化水素ハイドレートを収納しているため、例えばメタンを使用した場合には、式(1)、(3)で示す CH_4 および H_2O が共存している。つまり燃料となるガスと水分がそろっているため、低級炭化水素を収納するタンクとを別途搭載する必要がなくなり、体積効率を向上させることが可能となる。

【0020】改質ガスを用いる燃料電池においては、例えばメタンを使用する場合には燃料として必要な水素を取り出す反応として以下の改質反応が必要となる。



また上記反応においては効率が100%では無いため、水を過剰に必要とする。そのため、本発明の低級炭化水素ハイドレートは、低級炭化水素を分解するのに最低限必要な水量よりも水分が高いことが好ましい。例えばメタンの場合には1モルに対して2モルよりも大きく、より好ましくは2.5モル以上10モル以下の範囲にあることである。

【0021】本発明に係る多孔質体としては、細孔を有する多孔性の材料であれば特に限定はなく、より好ましくはその比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ より大きな多孔性材

料であり、平均細孔径が数nm～数十nmの微細孔を有する多孔質体を使用することが好ましい。また水と反応や、溶解してしまうものでない限り、その材質や製法、形状を問わず使用可能である。

【0015】また、前記多孔質体に低級炭化水素と水との反応を活性化させる触媒を担持させることが好ましい。

【0016】燃料極に直接水素を供給し発電させる方式の燃料電池では、炭化水素および水を改質器において水素に改質させる必要があるが、前記触媒を多孔質体に担持させることで、改質器が不要になり、燃料電池の小型化が可能になる。

【0017】本発明の燃料電池用燃料タンクは、炭化水素燃料および水を燃料とする燃料電池用燃料タンクであって、低級炭化水素および水とを導入する導入口を有する容器内に微細孔を有する多孔質体を搭載し、前記導入口から導入された低級炭化水素および水を前記微細孔中で接触させることで得られた前記低級炭化水素ハイドレートとを収納することを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】低級炭化水素および水を燃料極に供給する燃料電池は、燃料極において式(1)で示す反応が、低級炭化水素を改質した水素を燃料極に供給する燃料電池は、燃料極に至るまでの間に式(3)で示す改質が必要になる。

【0019】

【0022】活性炭や多孔性のセラミックスが特に好適に用いられる。例えば活性炭は安価であり、製造も容易であるため、本発明はこの点でもきわめて有効である。本貯蔵方法は分子径が異なる各種様々な低級炭化水素のガスの貯蔵、輸送にも適用できる。

【0023】本発明によれば、活性炭やセラミックスなど、その細孔内部で水と貯蔵しようとする低級炭化水素ガスとを常温、常圧又はこれら温度、圧力に近い穏和な条件で接触させることにより、タンク内にてきわめて短時間で低級炭化水素ハイドレートを貯蔵することができる。

【0024】また減圧下においても貯蔵することができ、高い圧力でも、圧力に対応してさらに多量のガスを貯蔵することが可能である。例えば活性炭の場合、粉末状や粒状、繊維状その他の各種形状にて、各種の細孔径と大きい比表面積を有し、前述したような微細孔を有するものが入手可能である。

【0025】通常、メタンハイドレートなどは、メタンと水とを高圧下に存在させることで得られるものであるが、微細孔に吸着された分子は高圧条件下にあるような挙動、いわゆる擬高圧効果が得られ、その結果多孔質体中に低級炭化水素を大量に貯蔵することが可能になる。

【0026】このように細孔を有する多孔質体の高い吸着能力と低級炭化水素ハイドレートの形成という特性とを組み合わせる利用することによって、高圧を必要とせずに、多量のガスを迅速に吸蔵することが可能となる。

【0027】本発明の燃料電池および燃料タンクにおいて、ガスを貯蔵する具体的な方法としては、例えば多孔質体を収容した後、水分を供給して吸着させ、その後低級炭化水素を導入する方法や、水分を事前に吸収した状態の多孔質体を収容した後に、低級炭化水素を導入する方法、あるいは多孔質体へ水分と低級炭化水素とを同時に導入する方法等が挙げられる。また上記低級炭化水素とは単一のガスのみならず、天然ガスその他、二種以上のガスの混合ガスも含む意味である。

【0028】また本発明のタンク内には吸蔵材に触媒として、例えば低級炭化水素と水との反応を促進させる金属単体又は金属化合物が担持させることが好ましい。

【0029】このような金属としては、IIA族（マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム）、VIA族（クロム、モリブデン）、VIIA族（マンガン、レニウム）、VIII族（鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム）、IB族（銅、銀）、IIB族（亜鉛、カドミウム）、IIIB族（アルミニウム、ガリウム）が挙げられる。これらの金属のうち、より好ましい元素としては、マグネシウム、カルシウム、バリウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム等が挙げられる。前記金属化合物には、上記金属の酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩などの無機酸の塩、酢酸塩などの有機酸の塩等も含まれる。このうち、特に金属酸化物、水酸化物等が好ましい。またこれらの金属化合物のうち、更に好ましくは、前記の好ましい金属の酸化物、水酸化物等が適している。前記金属単体又は金属化合物は、一種または二種以上混合しても使用できる。

【0030】また、これらの金属単体又は金属化合物は、低級炭化水素を化学吸着すると特性を併せ持っているため、活性炭に担持されると、無担持の活性炭と比較すると、活性炭内に吸着貯蔵される低級炭化水素ガス量が飛躍的に増大し、また改質反応の反応速度も増大させることが可能である。

【0031】触媒の担持量は、多孔質体の種類や性状によって異なるが、例えば多孔質体として炭素系の材料を用いた場合、炭素材に対して、0.01～30重量%、好ましくは0.1～5重量%程度である。担持量が0.01重量%未満であると、メタンの吸着量が少なく

り、実用的な触媒、あるいは吸着材とはなりにくい。また、30重量%を越えると、低級炭化水素ガスを活性炭内に貯蔵することが困難となり易い。前記金属単体又は金属化合物の担持方法としては、活性炭に金属化合物溶液を噴霧後、乾燥させる方法、炭素材を金属化合物の溶液に浸漬し乾燥させて添着した後、還元あるいは酸化する方法によって行うことも可能である。得られた金属単体又は金属化合物が担持された炭素材は、無担持の活性炭の低級炭化水素ガス圧に対応する吸着量よりも大きな吸着量を示す。

【0032】上述した本発明の燃料タンクは、80℃以上程度の加熱を行うことによって、低級炭化水素および水（水蒸気）、あるいはこれらから改質された水素を放出することが可能となる。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明を行うが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0034】まず実施例で使用した装置概略を説明し、次にこの装置を用いた具体的な電池試験を示す。

【0035】図1は、本発明で使用した実験装置の構成を原理的に示した図である。燃料電池は、燃料タンク11および起電部13とからなる。燃料タンク11には、燃料タンクに送る低級炭化水素（メタン）および水を受容する高圧ポンプ1および水蒸気発生器5が弁2、4、6、8を有する導管を介して接続されている。また、高圧ポンプ1から送られる低級炭化水素ガスは、レギュレータ3によって流量が制御されている。さらに導管には真空ポンプ10が接続されており、導管および燃料タンク11内部を真空にできるようになっている。

【0036】操作に当たっては、まず真空ポンプ16により燃料タンク11および導管内を真空引きした後、燃料タンク11中の多孔質体に水を吸着させる。水の吸着は次の手順で行う。まず水蒸気発生器5から供給される水蒸気を、弁6を開とすることによりガス導管を介して燃料タンク11へ供給し、燃料タンク11内に飽和水蒸気雰囲気（例えば30℃において、0.04気圧の水蒸気雰囲気）を形成して多孔質体に水を十分に吸着させる。その後、再度真空ポンプ16で適宜減圧することにより所定の水蒸気雰囲気を形成し過剰の吸着水の脱着を行う。この後弁4及び8を閉にして導管内を十分減圧し、導管内の水分を完全に除去しておく。

【0037】次いでこうして多孔質体に低級炭化水素ガスを吸着させる。高圧ポンプ1中の低級炭化水素ガスをレギュレータ3によって厳密に制御しつつ系内に導入することにより燃料容器11内に所定圧のガス雰囲気を形成する。多孔質体による水及びガス吸着量の計測は、天秤7を用いて精密に行った。なお、雰囲気温度の保持については、以上の装置本体を恒温槽に収納することにより行った。

【0038】図2は、前述した起電部13および燃料タ

ンク11とからなる燃料電池の概略断面図である。

【0039】燃料タンク11内には、多孔質体20が搭載されている。また起電部13はプロトン伝導性の高分子電解質膜21の両面に電極22、23を貼り付けたものである。この起電部13は溝が設けられたフレーム24、25で挟み込まれており、この溝が燃料ガス保持室26および酸化剤ガス保持室27を形成している。また、燃料タンク11と燃料ガス保持室26とは接続されている。また、燃料ガス保持室26には排ガス導出口（図示せず）が、酸化剤ガス保持室27には空気（酸素）導入口および未反応空気排出口（いずれも図示せず）が設けられている。

【0040】電極22、23には白金板を、高分子電解質にはフッ素化スルホン酸膜を、フレームにはカーボン材をそれぞれ使用した。

【0041】メタンハイドレートを含む多孔質体20を加熱することで、メタンガスと水蒸気が発生、反応し、燃料タンク内には水素ガスと炭酸ガスが発生する。燃料タンク11と起電部との間に水分離膜を設け、燃料タンク中の水素のみを起電部へ供給する。

【0042】実施例1

比表面積 $164\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径が 3.5 nm 、比重 1.89 g/cc で、触媒として $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のニッケル及び酸化ニッケルを均一に分散させたピッチ系の炭素 1 g からなる多孔質体を作成し、これを燃料タンクに搭載した。

【0043】次いで水 0.25 g を多孔質体に吸着させた後、温度 25°C において 20 気圧 のメタンガスを導入した。また比較のため、水を吸着させない点を除き、同じ条件でメタンガスを導入した場合についても実施した。

【0044】活性炭に対してまず水を吸着させ、次いでメタンガスを導入した場合には、活性炭はメタン導入時以降急速にメタンを吸蔵し始め1時間経過時には 0.3 モル前後にも至り、以降この吸蔵量を維持している。これに対して、従来のように活性炭に対して水を吸着させ

ることなく、メタンガスを導入した場合には、メタンを僅かに吸着するだけで、上記と同じ雰囲気でも時間が経過してもその吸着量には何の変化も現われていない。

【0045】次に耐圧タンクを8の部分で切り離した後、タンク全体を 100°C に加熱し、内部にて改質反応が生じることにより、水素ガスが電極室に導入される。

【0046】改質ガス中の燃料である水素は膜厚 $100\text{ }\mu\text{m}$ のパーフルオロカーボンスルホン酸高分子電解質膜を介して、他方の電極室に導入された空気中の酸素と反応することにより、電極間では開回路電圧 1 V を示し、 0.7 A/cm^2 という高い放電電流密度も 1 W/cm^2 という高い出力を得ることができる。

【0047】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、燃料電池の燃料として必要な炭化水素と水とを、高密度に、簡便な燃料容器を用い、一つの容器に収納できるため、小型の燃料電池用燃料タンクを提供すること、あるいはこの燃料タンクを搭載した小型化の燃料電池を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

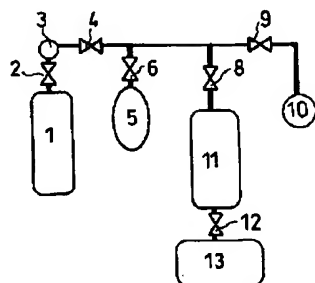
【図1】 実施例で使用した実験用装置を原理的に示す図。

【図2】 本発明の燃料電池の一例を示す図。

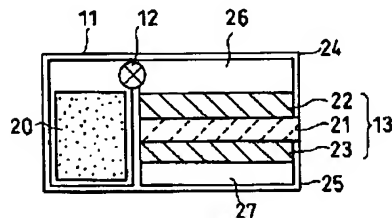
【符号の説明】

- 1・・・高压ポンプ
- 2、4、6、8、9、12・・・弁
- 5・・・水蒸気発生器
- 11・・・燃料タンク
- 13・・・起電部
- 10・・・真空ポンプ
- 20・・・多孔質体
- 21・・・電解質膜
- 22、23・・・電極
- 24、25・・・フレーム
- 26・・・燃料ガス保持室
- 27・・・酸化剤ガス保持室

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 五戸 康広

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 5H018 AA06

5H027 AA06 BA13

THIS PAGE BLANK (USPTO)